

PCT/JP 2004/007392

24. 6. 2004

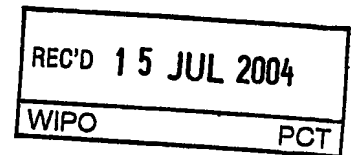
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 5 3 4 2 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 5 3 4 2 6]



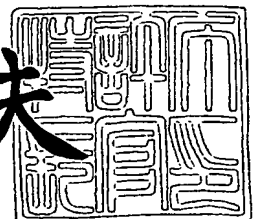
出 願 人 日本特殊陶業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 6 9 0 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2793

【提出日】 平成15年 5月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 41/18
C04B 35/00

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 沖村 康之

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 山際 勝也

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 大林 和重

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094190

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 清路

【電話番号】 052-682-8361

【選任した代理人】

【識別番号】 100111752

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 直也

【電話番号】 052-682-8361

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019471

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712311

【包括委任状番号】 0102808

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電磁器組成物及びこれを用いた圧電素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属元素 K と、

金属元素 Na と、

金属元素 Nb と、

2 価の金属元素又は全体として 2 価に相当する金属元素の組合せ M1 と、

4 価の金属元素又は全体として 4 価に相当する金属元素の組合せ M2 と、

焼結助剤成分を構成する金属元素であり、K、Na、Nb、該 M1 及び該 M2 を除く金属元素 M3 と、

非金属元素 O と、を含有し、

K、Na、Nb、該 M1 及び該 M2 を、組成式 $[(1/2) a K_2 O - (1/2) b Na_2 O - c M1 O - (1/2) d Nb_2 O_5 - e M2 O_2]$ で表した場合に、

$0 < a < 0.5$ 、

$0 < b < 0.5$ 、

$0 < c < 0.11$ 、

$0.4 < d < 0.56$ 、

$0 < e < 0.12$ 、

$0.4 < a + b + c \leq 0.5$ 、

$a + b + c + d + e = 1$ を満たし、

K、Na、Nb、該 M1 及び該 M2 の各々酸化物換算における合計質量を 100 質量部とした場合に、該 M3 は酸化物換算で 2 質量部以下であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項 2】 上記 M1 は、Ca、Sr、Ba、 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})$ 及び $(Bi_{0.5}K_{0.5})$ のうちの少なくともいずれかである請求項 1 に記載の圧電磁器組成物。

【請求項 3】 上記 M2 は、Ti、Zr 及び Sn のうちの少なくともいずれ

かである請求項 1 又は 2 に記載の圧電磁器組成物。

【請求項 4】 上記 M3 は、Fe、Co、Ni 及び Cu のうちの少なくともいずれかである請求項 1 乃至 3 のうちのいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【請求項 5】 $0 < c / (a + b + c) \leq 0.20$ である請求項 1 乃至 4 のうちのいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【請求項 6】 上記組成式中の K 及び Na のうちの少なくとも一方の一部が Li に置換されている請求項 1 乃至 5 のうちのいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【請求項 7】 上記組成式中の Nb の一部が Ta に置換されている請求項 1 乃至 6 のうちのいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【請求項 8】 ペロブスカイト型結晶構造を有する請求項 1 乃至 7 のうちのいずれかに記載の圧電磁器組成物。

【請求項 9】 上記ペロブスカイト型結晶は、斜方晶系に属するものである請求項 8 に記載の圧電磁器組成物。

【請求項 10】 請求項 1 乃至 9 のうちのいずれかに記載の圧電磁器組成物からなる圧電体と、該圧電体に接する一対の電極とを備えることを特徴とする圧電素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、圧電磁器組成物及び圧電素子に関する。更に詳しくは、無鉛であって、圧電特性に優れ、更には、優れた熱耐久性を有する圧電磁器組成物及び圧電素子に関する。

本発明の圧電磁器組成物及び圧電素子は、振動検知用途、圧力検知用途、発振用途及び圧電デバイス用途等に広く用いられる。例えば、各種振動を検知するセンサ類（ノックセンサ及び燃焼圧センサ等）、振動子、アクチュエータ、フィルタ等の圧電デバイス、高電圧発生装置、マイクロ電源、各種駆動装置、位置制御装置、振動抑制装置、流体吐出装置（塗料吐出及び燃料吐出等）などに利用することができる。特に、優れた熱耐久性が要求される用途（例えば、ノックセンサ

及び燃焼圧センサ等) に好適である。

【従来の技術】

【0002】

従来から量産されている圧電磁器の多くは鉛を含有するが、鉛が環境に影響しないように処理するためのコストは多大であり、無鉛圧電磁器の開発が必要とされている。現在、この鉛を含有しない圧電磁器としては、 $(\text{BiO})_5\text{NbO}_{15}$ 系化合物及びピスマス層状化合物等が知られているが、有鉛圧電磁器に比べて圧電歪定数が低く、印加された電圧に対する歪み、又は、負荷された応力に対する発生電圧が小さいという問題がある。そのため、特に振動子等の能動素子として使用することが困難であるという課題がある。これに対して、例えば、下記特許文献1及び下記特許文献2にニオブ酸アルカリ金属系化合物を主成分とする圧電磁器が開示されている。

【0003】

【特許文献1】

特公昭56-12031号公報

【特許文献2】

特開平11-228227号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記特許文献1には、 $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ に酸化鉄及び／又は酸化コバルトを含有する圧電性磁器が開示されているが、比誘電率が十分に得られ難いという課題がある。一方、上記特許文献2には、 $(\text{K}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{Li}_y)(\text{Nb}_{1-z}\text{Ta}_z)\text{O}_{3-m1m2}\text{O}_3$ ($m1$ は2価の金属元素、 $m2$ は4価の金属元素)を主成分とする圧電磁器組成物であり、上記特許文献1に対して比誘電率が向上されたものが開示されている。しかし、これらのニオブ酸アルカリ金属系酸化物は極めて難焼結性であるために、より確実に焼結できること、また、更なる圧電歪定数及び電気機械結合係数等の圧電特性の向上が望まれている。

更に、例えば、ノックセンサや燃焼圧センサ等のように高温に曝される用途において使用可能な十分な熱耐久性を有する圧電磁器が求められている。

【0005】

本発明は、上記課題を解決するものであり、鉛を含有せず、焼結性に優れ、電気機械結合係数、圧電歪定数及び比誘電率のいずれの特性にも優れ、且つ、優れた熱耐久性を有する圧電磁器組成物及び圧電素子を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、以下に示す通りである。

(1) 金属元素Kと、金属元素Naと、金属元素Nbと、2価の金属元素又は全体として2価に相当する金属元素の組合せM1と、4価の金属元素又は全体として4価に相当する金属元素の組合せM2と、焼結助剤成分を構成する金属元素であり、K、Na、Nb、該M1及び該M2を除く金属元素M3と、非金属元素Oと、を含有し、K、Na、Nb、該M1及び該M2を、組成式 $[(1/2)aK_2O - (1/2)bNa_2O - cM1O - (1/2)dNb_2O_5 - eM2O_2]$ で表した場合に、 $0 < a < 0.5$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.11$ 、 $0.4 < d < 0.56$ 、 $0 < e < 0.12$ 、 $0.4 < a + b + c \leq 0.5$ 、 $a + b + c + d + e = 1$ を満たし、K、Na、Nb、該M1及び該M2の各々酸化物換算における合計質量を100質量部とした場合に、該M3は酸化物換算で2質量部以下であることを特徴とする圧電磁器組成物。

(2) 上記M1は、Ca、Sr、Ba、 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})$ 及び $(Bi_{0.5}K_{0.5})$ のうちの少なくともいずれかである上記(1)に記載の圧電磁器組成物。

(3) 上記M2は、Ti、Zr及びSnのうちの少なくともいずれかである上記(1)又は(2)に記載の圧電磁器組成物。

(4) 上記M3は、Fe、Co、Ni及びCuのうちの少なくともいずれかである上記(1)乃至(3)のうちのいずれかに記載の圧電磁器組成物。

(5) $0 < c / (a + b + c) \leq 0.20$ である上記(1)乃至(4)のうちのいずれかに記載の圧電磁器組成物。

(6) 上記組成式中のK及びNaのうちの少なくとも一方の一部がLiに置換されている上記(1)乃至(5)のうちのいずれかに記載の圧電磁器組成物。

(7) 上記組成式中のNbの一部がTaに置換されている上記(1)乃至(6)のうちのいずれかに記載の圧電磁器組成物。

(8) ペロブスカイト型結晶構造を有する上記(1)乃至(7)のうちのいずれかに記載の圧電磁器組成物。

(9) 上記ペロブスカイト型結晶は、斜方晶系に属するものである上記(8)に記載の圧電磁器組成物。

(10) 上記(1)乃至(9)のうちのいずれかに記載の圧電磁器組成物からなる圧電体と、該圧電体に接する一対の電極とを備えることを特徴とする圧電素子。

【0007】

【発明の効果】

本発明の圧電磁器組成物によれば、優れた熱耐久性を発揮できる。また、焼結性に優れ、電気機械結合係数、圧電歪定数及び比誘電率等の圧電特性において優れた性能をバランスよく発揮できる。

M1が所定の金属元素又は金属元素の組合せである場合は、より優れた圧電特性を発揮できる。

M2が所定の金属元素又は金属元素の組合せである場合は、より優れた圧電特性を発揮できる。

M3がFe、Co、Ni及びCuのうちの少なくともいずれかである場合は、特に優れた焼結性が発現される。

$0 < c / (a + b + c) \leq 0.20$ である場合は、より優れた圧電特性が発揮される。

組成式中のK及びNaのうちの少なくとも一方の一部がLiに置換されている場合は、置換されていない場合と同様に、優れた熱耐久性及び優れた焼結性は維持しながら、電気機械結合係数、圧電歪定数及び比誘電率等のいずれの圧電特性においても優れた性能をバランスよく発揮できる。

組成式中のNbの一部がTaに置換されている場合は、置換されていない場合と同様に、優れた熱耐久性及び優れた焼結性は維持しながら、電気機械結合係数、圧電歪定数及び比誘電率等のいずれの圧電特性においても優れた性能をバラン

スよく発揮できる。

ペロブスカイト型結晶構造を有する場合は、更に優れた圧電特性を発揮できる。特に $c / (a + b + c)$ を、 $0 < c / (a + b + c) \leq 0.20$ の範囲に調整するのがよい。ここで、 $c / (a + b + c)$ は、ペロブスカイト型の結晶構造の A サイトを構成する金属元素に占める M1 の比率を示すものである。金属元素 M1 の比率を所定の範囲に規定することで、圧電特性の向上のみならず、高温下においても使用可能な十分な熱耐久性を付与するという効果も併せて奏することができる。

また、ペロブスカイト型結晶が斜方晶系に属する場合は、特に優れた圧電特性を発揮できる。

本発明の圧電素子によると、優れた熱耐久性を発揮できる。また、電気機械結合係数、圧電歪定数及び比誘電率等の圧電特性において優れた性能をバランスよく発揮できる。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明について、以下詳細に説明する。

[1] 圧電磁器組成物

本発明の圧電磁器組成物は、金属元素 K と、金属元素 Na と、金属元素 Nb と、2 価の金属元素又は全体として 2 価に相当する金属元素の組合せ M1 と、4 価の金属元素又は全体として 4 価に相当する金属元素の組合せ M2 と、焼結助剤成分を構成する金属元素 M3 と、非金属元素 O と、を含有する。

【0009】

上記「M1」は、2 価の金属元素又は全体として 2 価に相当する金属元素の組合せである。この「2 価の金属元素」としては、Ca、Sr、Ba 及び Mg 等を挙げることができる。

また、「全体として 2 価に相当する金属元素の組合せ」（以下、単に「2 価の組合せ」という）としては、下記①～④を挙げることができる。

① $(Bi_{0.5}Na_{0.5})$ 、 $(Bi_{0.5}K_{0.5})$ 及び $(Bi_{0.5}Li_{0.5})$ 等の 2 価ではない金属元素の組合せにより、全体として 2 価に相当する

組合せとなっているもの。

② ($\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$)、($\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}$) 及び ($\text{Ca}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Ba}_{1/3}$) 等の2価の金属元素の組合せにより、全体として2価に相当する組合せとなっているもの。

③ ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) $0.5\text{Ca}_{0.5}$ 、($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) $0.5\text{Sr}_{0.5}$ 、($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) $0.5\text{Ba}_{0.5}$ 、($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) $0.5\text{Ca}_{0.5}$ 、($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) $0.5\text{Sr}_{0.5}$ 及び ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) $0.5\text{Ba}_{0.5}$ 等の2価ではない金属元素の組合せと2価の金属元素との組合せにより、全体として2価に相当する組合せとなっているもの。

④ ($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) $0.5(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})0.5$ 、($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) $0.5(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})0.5$ 、($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) $0.5(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})0.5$ 、及び ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) $0.5(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})0.5$ 等の2価ではない金属元素の組合せと2価の金属元素の組合せとの更に組合せにより、全体として2価に相当する組合せとなっているもの。

【0010】

これらのM1のなかでも、Ca、Sr、Ba、($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) 及び ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) のうちの少なくともいずれかが含まれるもの {即ち、Ca、Sr、Ba、($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) 又は ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) が含まれるもの、並びに、Ca、Sr、Ba、($\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) 及び ($\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) のうちの少なくとも2種以上が含まれるもの} が好ましい。これらは圧電特性を向上させる効果が高いからである。

【0011】

上記「M2」は、4価の金属元素又は全体として4価に相当する金属元素の組合せである。この「4価の金属元素」としては、Ti、Zr、Sn及びHf等を挙げることができる。また、「全体として4価に相当する金属元素の組合せ」(以下、単に「4価の組合せ」という)としては、下記①～④を挙げることができる。

① $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})$ 、 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})$ 、 $(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})$ 及び $(\text{Ti}_{1/3}\text{Zr}_{1/3}\text{Sn}_{1/3})$ 等の4価の金属元素の組合せにより、全体として4価に相当する組合せとなっているもの。

② $(\text{Mg}_{0.33}\text{Ta}_{0.67})$ 、 $(\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})$ 、 $(\text{Zn}_{0.5}\text{W}_{0.5})$ 等の4価ではない金属元素の組合せにより、全体として4価に相当する組合せとなっているもの。

③ $\text{Ti}_{0.5}(\text{Mg}_{0.33}\text{Ta}_{0.67})_{0.5}$ 、 $\text{Ti}_{0.5}(\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_{0.5}$ 等の4価ではない金属元素の組合せと4価の金属元素との組合せにより、全体として4価に相当する組合せとなっているもの。

④ $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.5}(\text{Mg}_{0.33}\text{Ta}_{0.67})_{0.5}$ 、 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})(\text{Al}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_{0.5}$ 等の4価の金属元素の組合せと4価ではない金属元素の組合せにより、全体として4価に相当する組合せとなっているもの。

これらのM2のなかでも、Ti、Zr及びSnのうちの少なくともいずれかが含まれるもの（即ち、Ti、Zr又はSnが含まれるもの、並びに、Ti、Zr及びSnのうちの少なくとも2種以上が含まれるもの）が好ましい。これらは圧電特性を向上させる効果が高いからである。

【0012】

上記「M3」は、焼結助剤成分を構成する金属元素であり、K、Na、Nb、M1及びM2を除く金属元素である。また、焼結助剤成分とはM3を含有する成分であり、例えば、M3の酸化物等である。この成分を含有することにより焼結が促進される。M3の種類は特に限定されないが、通常、遷移金属元素（但し、Ti、Zr及びHfを除く）であり、なかでも、Fe、Co、Ni及びCuが好ましい。これらは特に得られる圧電磁器組成物の緻密化作用に優れるためである。これらの金属元素は1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

このM3は、K、Na、Nb、M1及びM2の各々を酸化物換算した合計質量を100質量部とした場合に、酸化物換算で2質量部以下（好ましくは0.1～1.0質量部）含有される。2質量部を超えて含有されると、圧電特性を低下させる場合があるからである。この酸化物換算では、M3は M_3O_n （nはM3の

価数に応じて定まる整数又は分数) として換算する。例えば、Fe は $\text{FeO}_3/2$ 、Co は $\text{CoO}_4/3$ 、Ni は NiO 、Cu は CuO として換算するものとする。

【0013】

また、本発明の圧電磁器組成物は、上記の含有される金属元素及び金属元素の組合せのうちのK、Na、Nb、M1及びM2を、組成式 $[(1/2)a\text{K}_2\text{O} - (1/2)b\text{Na}_2\text{O} - c\text{M1O} - (1/2)d\text{Nb}_2\text{O}_5 - e\text{M2O}_2]$ で表した場合に、これらの金属元素又は金属元素の組合せの酸化物換算によるモル比を表すa、b、c、d及びeは所定条件を満たす。

【0014】

上記「a」は、Kの酸化物 $\{1/2(\text{K}_2\text{O})\}$ 換算によるモル比を表し、 $0 < a < 0.5$ (好ましくは $0.2 \leq a \leq 0.25$) である。aが0.5以上となると焼結性が低下する場合があります好ましくない。

上記「b」は、Naの酸化物 $\{1/2(\text{Na}_2\text{O})\}$ 換算によるモル比を表し、 $0 < b < 0.5$ (好ましくは $0.2 \leq b \leq 0.25$) である。bが0.5以上となると焼結性が低下する場合があります好ましくない。

上記「c」は、M1の酸化物 (M1O) 換算によるモル比を表し、 $0 < c < 0.11$ (好ましくは $0.01 \leq c \leq 0.1$) である。cが0.11以上であると圧電特性の低下が大きくなる場合があります好ましくない。

上記「d」は、Nbの酸化物 $\{1/2(\text{Nb}_2\text{O}_5)\}$ 換算によるモル比を表し、 $0.4 < d < 0.56$ (好ましくは $0.4 < d < 0.5$) である。dが0.4以下であると圧電特性が得られない場合があります、dが0.56以上であると圧電特性が低下し易いため好ましくない。

上記「e」は、M2の酸化物 (M2O_2) 換算によるモル比を表し、 $0 < e < 0.12$ (好ましくは $0 < e < 0.1$) である。eが0.12以上であると圧電特性が得られない場合があります好ましくない。

【0015】

上記「a+b+c」は、K、Na及びM1の合計モル比を表し、 $0.4 < a + b + c \leq 0.5$ である。a+b+cが0.4以下又は0.5を超えると圧電特性

が大きく低下する場合があるため好ましくない。

上記「 $c / (a + b + c)$ 」は、K、Na 及び M1 の合計モル比に対する M1 のモル比の割合を表す。即ち、本発明の圧電磁器組成物を構成する K、Na、Nb、M1 及び M2 を $(K_a Na_b M1_c) (Nb_d M2_e) O_3$ と表した場合に、A サイト内に含まれる金属元素のうちの M1 のモル比である。このモル比は、 $0 < c / (a + b + c) \leq 0.20$ であることが好ましい。 $c / (a + b + c)$ が 0.20 以下であれば、特に優れた圧電特性を得ることができるからである。

【0016】

また、本発明の圧電磁器組成物に含有される金属元素のうちの K 及び Na (M1 として含まれる K 及び Na を含む) は、その一部が Li により置換されていてもよい。Li による置換量は特に限定されないが、通常、K 及び Na の合計量に対するモル比 $\{Li / (K + Na)\}$ で 0.3 以下 (好ましくは 0.2 以下、更に好ましくは 0.15 以下、通常 0.001 以上) である。0.3 以下であれば、焼結性及び圧電特性を低下させることなく、優れた圧電磁器組成物を得ることができる。

同様に、本発明の圧電磁器組成物に含有される金属元素のうちの Nb は、その一部が Ta により置換されていてもよい。Ta の置換量は特に限定されないが、通常、Nb に対するモル比 (Ta / Nb) で 0.4 以下 (より好ましくは 0.3 以下、更に好ましくは 0.25 以下、通常 0.001 以上) である。0.4 以下であれば、焼結性及び圧電特性を低下させることなく、優れた圧電磁器組成物を得ることができる。

【0017】

本発明の圧電磁器組成物の結晶構造は特に限定されないが、通常、主としてペロブスカイト結晶構造を呈する。また、このペロブスカイト結晶は、斜方晶系、立方晶系及び正方晶系等のいずれであってもよく、また、これらのうちの 2 種以上が含まれ、一方が主結晶相として含まれ、他方が副結晶相等として含まれていてもよい。これらの結晶相のなかでも斜方晶系が含まれることが特に好ましい。斜方晶ペロブスカイト相が含まれる場合は、特に優れた圧電特性が得られるからである。また、ペロブスカイト相の全てが斜方晶ペロブスカイトであってもよい。

【0018】

本発明の圧電磁器組成物を得る方法は特に限定されないが、通常、下記の原料調合工程と、仮焼工程と、成形工程と、焼成工程と、分極工程とを行う。

原料調合工程は、K、Na、Nb、M1、M2及びM3が含有される化合物を用い、化合物中に含まれる各金属元素のモル比が上記組成式におけるa、b、c、d及びeを満たし、且つ、K、Na、Nb、M1及びM2の各々を酸化物換算した合計質量100質量部に対して、M3が酸化物換算で2質量部以下含有されるように調合する工程である。但し、用いる化合物は、M1を2価の組合せで、M2を4価の組合せで、各々含有するものであってもよいが、上記のモル比の条件を満たすことができれば、M1及びM2の各組合せを構成する金属元素の1種のみが含有される化合物であってもよい。

この原料調合工程で用いる化合物は特に限定されず、各金属元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物、炭酸水素塩、硝酸塩及び有機金属化合物等が挙げられる。これらの化合物の形態も特に限定されず、粉末状であってもよく、液状であってもよい。更に、化合物中に含まれる上記各金属元素は1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

【0019】

仮焼工程は、原料調合工程で得られた磁器原料を仮焼する工程である。この仮焼温度、仮焼時間及び仮焼雰囲気等は特に限定されない。例えば、仮焼温度は、通常、後述する焼成温度よりも低い温度であり600～1000℃である。また、仮焼時間は1～10時間とすることができる。仮焼環境は、通常、大気雰囲気である。

【0020】

成形工程は、仮焼工程で得られた仮焼物を成形可能な状態にした後、成形する工程である。通常、仮焼後は、仮焼物を粉碎し、更に、有機バインダ、分散剤及び溶媒等を配合して混合し、その後、乾燥させて造粒して造粒粉末を得る。その後、得られた造粒粉末を所望の形状に圧粉成形する。この際には、通常、加圧成形を行う。加圧成形の方法は特に限定されない。例えば、一軸加圧法により一次

成形した後、更に、冷間等方静水压プレス（CIP）処理等の二次成形を行うことができる。

【0021】

焼成工程は、成形工程で得られた成形体を焼成する工程である。この焼成工程における焼成温度、焼成時間及び焼成雰囲気等は特に限定されない。例えば、焼成温度は、通常、900～1300℃である。また、焼成時間は1～10時間とすることができる。焼成環境は、通常、大気雰囲気である。

【0022】

分極処理工程は、焼成工程を経て得られた磁器に圧電特性を発現させる処理である。通常、焼成工程後に電極を形成した磁器を、所定の温度に保持された絶縁環境下（例えば、絶縁性の高い液体中）に置き、電極間に0.5～5kV/mmの直流電圧を1～30分印加することで行うことができる。また、上記の電極は、焼成工程を経て得られた磁器の上下面を平行研磨し、次いで、研磨後の上下面に、導電性ペーストを塗布し、600～800℃で10分間保持して焼き付けて形成することができる。

【0023】

[2] 圧電素子

本発明の圧電素子は、本発明の圧電磁器組成物からなる圧電体と、この圧電体に接する一対の電極とを備えるものである。

上記「圧電体」は、圧電素子内において圧電特性を発揮する部分である。この圧電体の形状及び大きさは特に限定されず、用途等に応じて適宜のものとするのが好ましい。

上記「一対の電極」は、圧電体の表面に形成された導体層である。この電極の各々は、圧電体の一面と他面とに各々形成されていてもよく、一面のみに一対が形成されていてもよい。また、電極の形状、大きさ及び材質等は特に限定されず、圧電体の大きさ及び用途等により適宜のものとするのが好ましい。この電極の形成方法も特に限定されないが、通常、導電性ペーストを圧電体の所望の表面に塗布した後、焼き付けて得られる。

【0024】

導電性ペーストは、ガラスフリットと、導電成分と、有機媒体とを用いて調製できる。

ガラスフリットとしては、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 及び TiO_2 などを含有するものを使用することができる。このガラスフリットにより、圧電磁器組成物からなる圧電体と一对の電極との接合強度を向上させることができる。

導電成分としては、銀、金、パラジウム、白金等の貴金属からなる粉末、これらの粉末の2種以上を含む混合粉末、2種以上の貴金属の合金からなる粉末等を使用することができる。その他、銅、ニッケル等からなる粉末、又はこれらの混合粉末、及びこれらの金属の合金からなる粉末等を用いることもできる。この導電成分としては、銀、パラジウム及び銀-パラジウム合金の各々の粉末が特に好ましい。導電粉末の平均粒径は $20\mu\text{m}$ 以下（より好ましくは $1\sim 5\mu\text{m}$ ）であることが好ましい。 $20\mu\text{m}$ 以下であることによりスクリーン印刷法を用いて未焼成電極を形成できる。この導電成分は、通常、導電性ペーストに含まれる固形分の70～99質量%となるように配合する。

有機媒体としては、例えば、アルコール類、エステル類、エーテル類等のこの種のペーストの調製に一般に用いられるものを使用することができる。この有機媒体は、導電性ペーストを100質量%とした場合に、通常、10～40質量%程度配合される。

【0025】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

[1] 圧電素子の作製

市販の K_2CO_3 粉末、 Na_2CO_3 粉末、 CaCO_3 粉末、 SrCO_3 粉末、 BaCO_3 粉末、 Bi_2O_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、及び、 TiO_2 粉末の各々を用い、前記組成式におけるa、b、c、d及びeの各々が表1の量比となるように秤量した。更に、市販の Fe_2O_3 粉末、 Co_3O_4 粉末、及び、 CuO 粉末の各々を用い、K、Na、Nb、M1及びM2の各々酸化物換算における合計質量に対するM3の酸化物換算における質量が表1に示すα部となるように秤

量した。これらの粉末にエタノールを加えてボールミルにて15時間湿式混合してスラリーを得た。その後、スラリーを乾燥して得られた混合粉末を大気雰囲気下600～1000℃で1～10時間仮焼して仮焼物とした。次いで、この仮焼物をボールミルにて、分散剤、バインダ及びエタノールを加えて粉碎・混合してスラリーとした。その後、このスラリーを乾燥し、造粒し、圧力20MPaで一軸プレスを行い、円板状（直径20mm、厚さ2mm）及び円柱状（直径3mm、高さ8mm）の2種の形状に成形した。

その後、圧力150MPaでCIP処理を行い、得られたCIPプレス体を大気雰囲気下900～1300℃で1～10時間保持して焼成した。

この結果、M3を含有させたものは全て焼結できたが、M3を含有させなかった実験例1～3、12及び13では焼結できなかった。

【0026】

【表 1】

表 1

実験例	a	b	c	d	e	$\frac{c}{(a+b+c)}$	M1	M2	M3	α	焼成温度
* 1	0.2500	0.2500	* 0	0.5000	* 0	0	—	—	—	*—	焼結不可
* 2	0.2750	0.2250	* 0	0.5000	* 0	0	—	—	—	*—	焼結不可
* 3	0.2625	0.2375	* 0	0.5000	* 0	0	—	—	—	*—	焼結不可
* 4	0.2500	0.2500	* 0	0.5000	* 0	0	—	—	Cu	0.47	1050
* 5	0.2500	0.2500	* 0	0.5000	* 0	0	—	—	Co	0.17	1050
* 6	0.2500	0.2500	* 0	0.5000	* 0	0	—	—	Fe	0.25	1050
7	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Ca	Ti	Co	0.17	1050
8	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Sr	Ti	Co	0.17	1050
9	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Ba	Ti	Co	0.17	1050
10	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Bi _{0.5} Na _{0.5}	Ti	Co	0.17	1050
11	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Bi _{0.5} K _{0.5}	Ti	Co	0.17	1050
*12	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Sr	Ti	—	*—	焼結不可
*13	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Bi _{0.5} Na _{0.5}	Ti	—	*—	焼結不可
14	0.2250	0.2250	0.0500	0.4500	0.0500	0.1000	Sr	Ti	Co	0.17	1100
15	0.2125	0.2125	0.0750	0.4250	0.0750	0.1500	Sr	Ti	Co	0.17	1100
*16	0.1875	0.1875	*0.1250	*0.3750	*0.1250	0.2500	Sr	Ti	Co	0.17	1200
17	0.2494	0.2256	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Sr	Ti	Fe	0.25	1050
18	0.2256	0.2494	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Sr	Ti	Fe	0.25	1050
19	0.2438	0.2438	0.0125	0.4875	0.0125	0.0250	Sr	Ti	Fe	0.25	1050
20	0.2375	0.2375	0.0250	0.4750	0.0250	0.0500	Sr	Ti	Fe	0.25	1050

表 1 中、実験例の欄に付した*印は比較品であることを意味する。また、a～e 及び α の各欄に付した*印は各値が本発明の範囲から外れることを意味する。

【0027】

上記で焼結できた実験例の焼結体（円板状及び円柱状）の上下面を平行研磨した。次いで、研磨後の上下面に、SiO₂、Al₂O₃、ZnO及びTiO₂を含むガラスフリット、銀粉末及び有機媒体を用いて調製した導電性ペーストをスクリーン印刷により塗布し、600～800℃で10分間焼き付けて電極を形成した。電極が形成された焼結体を20～200℃に保温した絶縁オイル（シリコ

ンオイル) に浸漬し、0.5～5 kV/mmの直流電流を1～30分間印加して分極処理して圧電素子を得た。

【0028】

[2] 圧電特性の測定

EMAS 6000シリーズに従い、上記[1]で得られた各圧電素子の圧電特性を測定し、表2に示した。表2における各特性は以下の通りである。

$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$: 比誘電率

k_r : 加熱前の電気機械結合係数 (円板状素子の拡がり振動モード)

k_r^* : 加熱後の電気機械結合係数 (円板状素子の拡がり振動モード)

Δk_r : k_r 劣化率 $\{ (k_r - k_r^*) / k_r \times 100$ 、単位:% }

k_{33} : 加熱前の電気機械結合係数 (円柱状素子の縦振動モード)

k_{33}^* : 加熱後の電気機械結合係数 (円柱状素子の縦振動モード)

Δk_{33} : k_{33} 劣化率 $\{ (k_{33} - k_{33}^*) / k_{33} \times 100$ 、単位:% }

d_{33} : 加熱前の圧電歪定数 (単位: pC/N)

d_{33}^* : 加熱後の圧電歪定数 (単位: pC/N)

Δd_{33} : d_{33} 劣化率 $\{ (d_{33} - d_{33}^*) / d_{33} \times 100$ 、単位:% }

これらのうち比誘電率は、インピーダンスアナライザ (ヒューレットパッカード社製、型式「HP4194A」) を用い、1 kHzにおける静電容量の値から算出した。また、電気機械結合係数は共振反共振法により求め、圧電歪定数は得られたこれらの数値から算出した。更に、「加熱後」とは、200℃で1時間保持した後の各特性であることを示す。

【0029】

【表 2】

表 2

実験例	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_r	k_r^*	Δk_r (%)	k_{33}	k_{33}^*	Δk_{33} (%)	d_{33} (pC/N)	d_{33}^* (pC/N)	Δd_{33} (%)	ペロブスカイト結晶
*1	測定不能										斜
*2	測定不能										斜
*3	測定不能										斜
*4	250	0.313	0.105	66.3	0.448	0.163	63.7	66	25	62.6	斜
*5	390	0.408	0.270	33.7	0.515	0.317	38.5	101	67	33.4	斜
*6	440	0.309	0.238	23.1	0.411	0.285	30.6	84	65	23.0	斜
7	1120	0.212	0.162	23.8	0.274	0.198	27.7	101	73	28.0	斜
8	1060	0.318	0.281	11.7	0.368	0.328	10.8	127	113	11.0	斜
9	970	0.304	0.274	9.7	0.322	0.300	6.7	104	97	6.4	斜
10	1090	0.291	0.262	10.0	0.363	0.334	8.0	120	107	10.4	斜
11	1160	0.270	0.223	17.5	0.307	0.265	13.7	102	87	15.4	斜
*12	測定不能										斜
*13	測定不能										斜
14	590	0.415	0.363	12.7	0.530	0.474	10.7	133	117	11.9	斜
15	660	0.295	0.252	14.7	0.362	0.327	9.7	91	83	8.1	斜
*16	共振せず										立
17	1120	0.344	0.269	22.0	0.41	0.34	16.5	149	122	18.3	斜
18	1020	0.358	0.286	20.2	0.43	0.34	22.1	154	116	24.4	斜
19	620	0.287	0.239	16.8	0.40	0.33	17.8	104	84	18.8	斜
20	1390	0.392	0.331	15.6	0.44	0.35	20.1	189	145	23.4	斜

表 2 中、実験例の欄に付した*印は比較品であることを意味する。

【0030】

[3] 結晶相の同定

上記 [1] で得られた各焼結体及び各焼成体の結晶相を、X線回折測定装置を用いて同定した。その結果、全ての実験例にペロブスカイト結晶が含まれることが分かった。更に、このペロブスカイト結晶が斜方晶系である場合には、表 1 中「ペロブスカイト結晶」の欄に「斜」と表記し、立方晶系である場合には「立」

と表記した。

【0031】

[4] 結果

(1) 焼結性

M3を含有するものは全て焼結できたが、M3を含有しない実験例1～3、12及び13は焼結できなかった。即ち、実験例1～3の結果から、M1及びM2の含有の有無に関わらず、K及びNaのモル比を変化させても、M3を含有しなければ焼結できないことが分かる。また、実験例12は実験例8に対して、実験例13は実験例10に対して各々M3が含有されない点でのみ異なっているが、M3が含有されることで焼結したことが分かる。

【0032】

(2) 圧電特性

M1及びM2を含有しない比較品である実験例4～6では、比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ が250～440と低く、また、c、d及びeが本発明の範囲外である実験例16では、圧電特性が認められなかった。

これに対して、本発明品である実験例7～11、14、15及び17～20では、比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ は590～1390であり、特に実験例7、8、10、11、17、18及び20では1000を超え、とりわけ実験例20では1390と非常に大きい値を示した。

【0033】

また、本発明品である実験例7～11、14、15及び17～20では、電気機械結合係数 k_r は0.212～0.415であり、特に実験例7を除いた（即ち、M1がCa以外であれば）実験例では0.270～0.415と大きい値を示した。同様に電気機械結合係数 k_{33} は0.274～0.530であり、特に実験例7を除いた実験例では0.307～0.530と大きい値を示した。

更に、圧電歪定数 d_{33} は91～189 pC/Nであり、実験例15を除いた{即ち、 $c / (a + b + c) < 0.15$ であれば} 実験例ではいずれも100～189 pC/Nと大きい値を示した。

従って、実験例8～11、14及び17～20では、電気機械結合係数 k_r は

0.270~0.415であり、電気機械結合係数 k_{33} は0.307~0.530であり、圧電歪定数 d_{33} は100~189 pC/Nを達成することができた。

【0034】

(3) 熱耐久性

比較品である実験例4~6では、 Δk_r 、 Δk_{33} 及び Δd_{33} の全てにおいて低下率が30%以上と大きく、熱耐久性が低下した。

これに対して、本発明品である実験例7~11、14、15及び17~20では、 Δk_r 、 Δk_{33} 及び Δd_{33} の全てにおいて低下率を28%以下に抑えられた。特に実験例7を除いた（即ち、M1がCa以外であれば）実験例では24.4%以下であり、更に、実験例8~11、14、15及び19では20%以下を達成しており、極めて優れた熱耐久性を発揮できることが分かる。

【0035】

(4) 結晶相

本発明品である実験例7~11、14、15、17~20の結晶相は、いずれも斜方晶ペロブスカイトに帰属されることが分かった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 無鉛であって、圧電特性に優れ、更には、高い熱耐久性を有する圧電磁器組成物及び圧電素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 2価の金属元素又は2価に相当する金属元素の組合せをM1とし、4価の金属元素又は4価に相当する金属元素の組合せをM2として、各金属元素を組成式 $[(1/2)aK_2O - (1/2)bNa_2O - cM1O - (1/2)dNb_2O_5 - eM2O_2]$ で表した場合に、 $0 < a < 0.5$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 0.11$ 、 $0.4 < d < 0.56$ 、 $0 < e < 0.12$ 、 $0.4 < a + b + c \leq 0.5$ 、 $a + b + c + d + e = 1$ を満たし、焼結助剤成分を構成する金属元素M3を、K、Na、M1、Nb及びM2の酸化物換算合計100質量部に対し2質量部以下含有する圧電磁器組成物。また、この圧電磁器組成物からなる圧電体とこれに接する一対の電極を備える圧電素子。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 5 3 4 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 5 4 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号

氏 名

日本特殊陶業株式会社